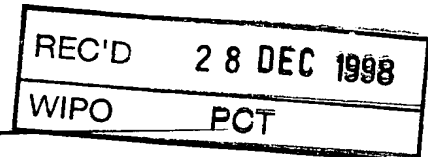


FR 98/02635



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **10 DEC. 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30





BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

05 DEC 1997

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 15389 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

05 DEC. 1997

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.
DEPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
Mme TREUIL Claude
Cours Michelet - La Défense 10
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX
FRANCE

n° du pouvoir permanent 3663 références du correspondant AM 1279/CT téléphone 01 49 00 77 12

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☒ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITIONS A BASE DE RESINES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINES
A TENUES MECANIQUE ET THERMIQUE AMELIOREES, LEUR PROCEDE DE REPARATION ET LEURS
UTILISATIONS

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3 1 9 6 3 2 7 9 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

4/8 Cours Michelet
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Claude TREUIL

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION : SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

AM 1279/CT

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 15 389

TITRE DE L'INVENTION :

COMPOSITIONS A BASE DE RESINES THERMOPLASTIQUES SEMI-
CRISTALLINES A TENUES MECANIQUE ET THERMIQUE AMELIOREES,
LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.
4/8 Cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

(1) François COURT
Village de l'Eglise
27470 FONTAINE L'ABBE
FRANCE

(4) Christophe NAVARRO
Le Baroun 12
64520 BIDACHE
FRANCE

(2) LEIBLER Ludwik
29, Avenue de Lamballe
75016 PARIS
FRANCE

(5) Vincent ROYACKKERS
9, Rue Mathilde
27300 BERNAY
FRANCE

(3) Ahmed MOURRAN
CENTRE D'APPLICATIONS DE LEVALLOIS
Service UMR
95, Rue Danton - BP 108
92300 LEVALLOIS-PERRET
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

5 décembre 1997


Claude TREUIL

DESCRIPTION

La présente invention concerne des compositions à base de polymères thermoplastiques semi-cristallins. De mise en œuvre et de transformation aisées, les résines thermoplastiques sont largement utilisées dans de nombreux domaines en fonction de leurs propriétés mécaniques et chimiques propres ; parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment citer des polyamides (PA), des polyoléfinés, des résines fluorées, des résines vinyliques, des polyesters, des polycarbonates, des polyoxyalkylènes, des polyuréthanes, des polysiloxanes.

Mais leurs propriétés mécaniques, chimiques et/ou thermiques n'étant pas toujours suffisantes, notamment leur résistance aux chocs à température ambiante et/ou à basse température ainsi que leur allongement à la rupture, on est souvent amené à leur ajouter des additifs spécifiques.

Pour améliorer la résistance au choc, on peut ajouter des plastifiants qui abaissent les forces d'interaction intermoléculaires et provoquent une diminution du module et donc un assouplissement du polymère auquel ils sont ajoutés, ce qui n'est pas forcément recherché pour certaines applications. Par ailleurs, ces substances présentent l'inconvénient bien connu d'exsuder plus ou moins rapidement du matériau polymère auxquelles elles sont incorporées ce qui se traduit donc par une diminution de la résistance aux chocs et s'accompagne parfois d'un retrait du matériau.

On a également proposé d'ajouter des élastomères et/ou des élastomères thermoplastiques (TPE) comme additifs choc comme décrit dans EP 239.707. Les compositions ainsi obtenues présentent une résistance aux chocs ainsi qu'une tenue thermique améliorées par rapport à la résine thermoplastique seule mais il est nécessaire d'incorporer une quantité importante d'élastomères ou de TPE au sein de la composition pour obtenir une amélioration notable de ces propriétés, typiquement de l'ordre de 20 % en poids de la masse totale de la composition.

Une autre solution technique connue consiste à associer par la voie alliage un autre polymère à la résine thermoplastique dont on veut améliorer les propriétés. Mais le mélange de polymères de natures chimiques différentes est souvent difficile à réaliser étant donné l'incompatibilité qui peut exister entre les résines que l'on souhaite associer ; cette incompatibilité se traduit par une macroséparation de phases qui peut conduire, si elle n'est pas contrôlée, à des matériaux de morphologie grossière et donc de propriétés mécaniques mauvaises. Pour résoudre ce problème, on ajoute un agent dit compatibilisant qui se localise à l'interface entre les polymères incompatibles, dont le rôle est de réduire la taille des phases distinctes à quelques micromètres en limitant la coalescence. L'ajout de ces agents compatibilisants, (ou leur synthèse in situ) a pour effet d'une part de réduire la taille des domaines constitués par le second polymère dispersés dans la matrice constituée du premier polymère et d'autre part d'améliorer la cohésion entre ces domaines et la matrice. Des agents compatibilisants (copolymère(s))

à blocs) de résines incompatibles sont décrits par exemple dans DE 4416 853 et DE 4416 855. Mais pour de nombreuses applications, cette voie ne permet pas d'obtenir des matériaux ayant les propriétés mécaniques et de résistance chimique requises.

Pour améliorer à la fois la résistance au choc et la flexibilité du PVDF, Mitsubishi Petrochemical suggère de lui ajouter un copolymère dibloc constitué d'une séquence compatible avec le PVDF et d'une séquence souple ayant une température de transition vitreuse négative.

Pour améliorer la résistance au choc, notamment à basse température et la transparence du PVC, Mitsubishi Rayon a proposé d'ajouter un copolymère dibloc constitué de PMMA et de diène.

Mais la demanderesse a constaté que les compositions à base de dibloc et de PVC ou de PVDF présentent un inconvénient majeur dès lors qu'elles contiennent des homopolymères correspondants à chacun des deux blocs du dibloc qui sont des sous-produits de la synthèse de ces diblocs : la présence de ces homopolymères est particulièrement néfaste pour les propriétés du matériau et nécessite donc impérativement une purification coûteuse.

Les compositions selon l'invention présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture, une résistance à la fissuration et à la déformation sous contrainte et une tenue thermique améliorées par rapport à la ou les résines semi-cristallines seules ou mélangées à des additifs choc classiques tout en conservant un module élevé, donc une certaine rigidité et comprennent outre une résine thermoplastique semi-cristalline au moins un copolymère à blocs ABC. Leur morphologie consiste en une dispersion très bien répartie et extrêmement fine de microdomaines de copolymères dans l'ensemble d'une matrice et ce, même dans le cas où elles contiennent en faible quantité des sous-produits de synthèse des triblocs et/ou d'autres résines dont la présence ne perturbe pas la finesse et la régularité de la morphologie. De façon surprenante, le matériau peut présenter un caractère semi-cristallin même en présence de la dispersion très fine et régulière de copolymère(s).

Les compositions selon l'invention comprennent :

- de 25 à 95 % en poids de résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) compatible(s),
- de 75 à 5 % en poids d'au moins un copolymère à blocs ABC tel que :
 - les blocs ou séquences A sont compatibles avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines,
 - les blocs ou séquences B ont une température de transition vitreuse $T_v < 0^\circ\text{C}$ et ne sont compatibles ni avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines, ni avec les séquences A,
 - les blocs ou séquences C ne sont pas de type B.

Le terme séquence peut désigner soit une succession de monomères identiques soit un arrangement statistique d'une pluralité de monomères de natures chimiques différentes.

La comptabilité d'un bloc ou d'une séquence de copolymère avec une résine thermoplastique semi-cristalline signifie la tendance dudit bloc à se dissoudre dans la résine à l'état fondu c'est-à-dire au-delà de la température de transition vitreuse et/ou de la température de fusion. En particulier, le bloc A d'un copolymère ABC est considéré comme compatible avec la résine thermoplastique semi-cristalline si le polymère A équivalent à ce bloc (donc sans séquences B et C) est compatible avec cette résine à l'état fondu. De même, les blocs A et B sont considérés comme compatibles si les polymères A et B équivalents à ces blocs sont compatibles. D'une manière générale, par compatibilité entre deux polymères, on entend la tendance de l'un à se dissoudre dans l'autre à l'état fondu ou bien leur miscibilité totale.

Plus l'enthalpie de mélange de deux polymères est faible, plus grande est leur compatibilité. Dans certains cas, il y a une interaction spécifique favorable entre les monomères qui se traduit par une enthalpie de mélange négative. Dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre des polymères compatibles dont l'enthalpie de mélange est négative ou nulle.

L'enthalpie de mélange ne peut cependant pas être mesurée de manière classique pour tous les polymères, et donc la compatibilité ne peut qu'être déterminée de manière indirecte, par exemple par des mesures d'analyse viscoélastique en torsion ou en oscillation ou par analyse calorimétrique différentielle.

Pour des polymères compatibles, on peut détecter 2 T_v pour le mélange : l'une au moins des deux T_v est différente des T_v des composés purs et se situe dans la plage de températures comprise entre les deux T_v des composés purs. Le mélange de deux polymères totalement miscibles présente une seule T_v .

D'autres méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mettre en évidence la compatibilité des polymères, telles que mesures de turbidité, mesures de diffusion de la lumière, mesures infrarouge (L. A Utracki, Polymer Alloys and Blends, pp 64-117).

Des polymères miscibles ou compatibles sont répertoriés dans la littérature, voir par exemple J. Brandrup and E.H. Immergut : Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348 à VI/364 ; O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw : Polymer Miscibility, Academic Press, New York 1979, pp. 215-276 ; L.A. Utracki : Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag, München 1989. Les listes figurant dans ces références sont données à titre illustratif et ne sont, bien entendu, pas exhaustives.

Les compositions selon l'invention présentent une morphologie extrêmement fine et régulière qui peut être obtenue par simple mélange à l'état fondu des constituants et ne nécessite pas de techniques de mélangeage ou de dispersion draconiennes.

Parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment citer

- 5 * les résines fluorées connues pour leur bonne tenue thermique, leur résistance chimique, notamment aux solvants, résistance aux intempéries et aux rayonnements, (UV, etc.), leur imperméabilité aux gaz et aux liquides, leur qualité d'isolants électriques.

10 On citera tout particulièrement les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),

- les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
 - les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs
- 15 chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3

* les résines polyamides ou PA qui contiennent des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

20 On peut citer les résines obtenues par polycondensation d'un ou plusieurs lactames, d' α,ω -aminoacides ou par une polycondensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) et d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s).

Les lactames préférés sont le caprolactame, le décalactame, l'undécalactame, le dodécalactame.

25 Les α,ω -aminoacides préférés sont les acides 6-aminohexanoïque, 10-aminodécanoïque, 11-aminoundécanoïque, 12-aminododécanoïque.

La chaîne carbonée des α,ω -diamines aliphatiques peut être linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée et contient de préférence jusqu'à 12 atomes de carbone. Des diamines préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la

30 dodécaméthylènediamine.

La chaîne carbonée des α,ω -diacides carboxyliques aliphatiques peut être linéaire ou ramifiée. Les diacides préférés sont les acides adipique, azélaïque, sébacique et 1,12-dodécanoïque.

A titre d'illustration de telles résines PA, on peut mentionner :

- 35 le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6),
 le polyhexaméthylènesébacamide (PA-6,10),
 le polyhexaméthylènedodécanediamide (PA-6,12),
 le poly(undécanoamide) (PA-11),
 le polylauryllactame (PA-12),

le polydodécaméthylènedodécanediamide (PA-12,12)
les copolymère des précédents.

Les PA ont une masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n en général supérieure ou égale à 5.000 g.mol⁻¹. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20 °C pour un échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

* les polyoléfines et notamment le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), les polyisoprènes, le poly-1, butène, les copolymères d'oléfines tels que PP/PE, PP/polyisoprène ;

* les résines vinyliques ayant un certain degré de cristallinité et notamment le polychlorure de vinyle (PVC) avec des segments syndiotactiques, le PVC chloré (CPVC) et le chlorure de vinylidène (PVDC), le PS syndiotactique, éventuellement copolymérisées ;

* les polyesters et notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT) ;

* les polycarbonates (PC) parmi lesquels on peut citer le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylène isopropylidène-1,4 phénylène), le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylèneméthylène-1,4 phénylène), le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylènethio-1,4 phénylène) ;

* les polyoxyalkylènes et notamment les polyoxyméthylènes (POM), polyoxyéthylènes (POE), polyoxypropylènes (POP) ;

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les homo- et copolymères de VF2, le PVC, le CPVC, le POE et les PC, on citera tout particulièrement celles qui dérivent d'(alkyl)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou d'acrylate de méthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle. De manière avantageuse, on préfère les séquences PMMA, de préférence syndiotactiques. On peut également citer les copolymères statistiques de butadiène et d'acrylonitrile contenant de 23 à 45 % d'acrylonitrile, les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 65 à 75 % d'acétate de vinyle, et les copolymères statistiques de styrène et d'acrylonitrile contenant 28 % d'acrylonitrile qui sont compatibles avec le PVC.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les résines PA, on citera tout particulièrement celles qui dérivent de caprolactone et/ou de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acide (méth)acrylique. On peut également citer les copolymères statistiques de p(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)styrène et de styrène qui sont compatibles avec les PA-6 et PA-12.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec le polypropylène, on citera celles qui dérivent de méthacrylate de nonyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polyesters et les polyoxyméthylènes, on citera celles qui dérivent de (méth)acrylate(s) d'alkyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polycarbonates, on citera celles qui dérivent du méthacrylate de méthyle.

Parmi les séquences B, on peut citer les acrylates d'alkyle, tels que par exemple l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyl et de préférence les diènes tels que butadiène, isoprène, éventuellement hydrogénés et de manière particulièrement
5 avantageuse ceux dont la Tv est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tv inférieure à celle du polybutadiène-1,2.

Parmi les blocs ou séquences C des copolymères triblocs ABC, on peut citer les séquences qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène, α -méthyl
10 styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

Les copolymères blocs ABC des compositions selon l'invention comprennent :

- * de 30 à 93 parties en poids de séquences A
- * de 5 à 68 parties en poids de séquences B
- 15 * de 2 à 65 parties en poids de séquences C,

étant entendu que lorsque les compositions contiennent plusieurs copolymères blocs ABC, les quantités indiquées ci-dessus correspondent à la somme de toutes les séquences de type A, B et C respectivement.

Les triblocs qui contiennent des séquences dérivant d'(alkyl)acrylate d'alkyle
20 peuvent notamment être préparés par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Outre les résines thermoplastiques semi-cristallines et les copolymères triblocs mentionnés ci-dessus, les compositions selon l'invention peuvent également contenir des copolymères blocs de structure AB et/ou AC et/ou BC et/ou CBC (qui peuvent
25 également être préparés selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987) et/ou des polymères A et/ou C jusqu'à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) + tribloc(s) ABC.

Les copolymères à blocs BC peuvent notamment être des sous-produits résiduels de la synthèse du tribloc ABC ; ces copolymères ainsi que les triblocs CBC
30 n'ont pas d'influence néfaste sur les propriétés mécaniques et thermiques des compositions selon l'invention, pour autant que ces copolymères à blocs soient présents dans lesdites compositions en quantité indiquée plus haut.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir jusqu'à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) + tribloc(s) ABC de polymère(s) thermoplastique(s) D compatible(s) avec les séquences C, les polymères
35 D pouvant être soit des homopolymères soit des copolymères statistiques. Pour des triblocs ayant des séquences C dérivant du styrène, on peut citer comme polymère D, le polyphénylène éther, le polyvinyléther et le polyméthylphénylsiloxane.

Elles peuvent également contenir divers additifs et/ou charges et/ou colorants et/ou pigments, organiques ou minéraux, macromoléculaires ou non, bien connus dans la littérature.

5 A titre d'exemples non limitatifs de charges, on peut citer le mica, l'alumine, le talc, le dioxyde de titane, le noir de carbone, les fibres de verre, de carbone, des composés macromoléculaires.

A titre d'exemples non limitatifs d'additifs, on peut citer les agents anti-U.V., les agents ignifugeants, les agents de transformation ou processing aids.

10 La somme de ces additifs et charges divers représente en général moins de 20 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) + tribloc(s).

Les compositions selon l'invention peuvent notamment être préparées par mélange à l'état fondu des résines thermoplastiques et des copolymères blocs - initialement sous forme de poudres, de granulés, dans une extrudeuse, un mélangeur à cylindres ou tout type d'appareil de mélange adapté.

15 Les compositions selon l'invention contenant au moins 50 %, et de préférence de 65 à 95 %, de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture et une augmentation du seuil de plasticité (résistance à la déformation sous contrainte, absence de striction et de blanchiment lors de traction) sont améliorées tout en conservant un module élevé, 20 donc une certaine rigidité et présentent un caractère semi-cristallin.

Ces compositions contiennent de préférence au moins un copolymère tribloc de \overline{M}_n supérieure ou égale à 20.000 g.mol⁻¹ et de préférence comprise entre 50.000 et 200.000 qui comprennent :

- 25 * de 30 à 93 et avantageusement de 40 à 85 parties en poids de séquences A
- * de 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B
- * de 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C.

30 Ces compositions peuvent être utilisées pour la réalisation de matériaux soumis à des contraintes dans des conditions de haute et/ou de basse température, au contact de substances particulièrement agressives (telles que hydrocarbures, acides forts, solvants, bases minérales et organiques) au cours desquelles leurs propriétés de résilience sont particulièrement requises. Les compositions préférées sont celles qui contiennent au moins 10 % de copolymère(s) tribloc(s) ABC (par rapport à la masse totale résine(s) fluorée(s) + tribloc(s) ABC).

35 Les compositions selon l'invention à base de résine(s) fluorée(s) peuvent contenir, comme indiqué précédemment, jusqu'à 10 parties en poids de copolymères blocs de type BC et/ou CBC. Les compositions préférées sont celles dont les copolymères blocs BC et/ou CBC contiennent :

- * de 10 à 95 % en poids, et de préférence de 50 à 90 % de séquences B,
- * de 90 à 5 % en poids, et de préférence de 50 à 10 % de séquences C.

Les compositions selon l'invention à base de résine fluorée telles que définies ci-dessus sont particulièrement adaptées pour la fabrication de gaines d'étanchéité de conduites métalliques flexibles pour l'extraction et/ou le transport de gaz et d'hydrocarbures dans les industries pétrolière et gazière. Ces gaines d'étanchéité se

5 présentent en général sous forme de tubes monocouches ou multicouches, fabriqués par extrusion ou co-extrusion dans lesquels on insère ensuite la conduite métallique flexible ou bien formés directement sur la conduite flexible.

A titre d'exemple de gaines d'étanchéité multicouches, on citera celles décrites dans le brevet US 5.601.893 où le polymère rétractable est constitué d'une

10 composition selon l'invention.

Ces compositions sont également bien adaptées pour la réalisation de pièces de génie chimique, notamment sous forme de tuyaux, de tubes, ainsi que pour la réalisation d'objets dans le domaine des industries du bâtiment et des travaux publics, tels que gaines de câbles, haubans ainsi que de films et de feuilles mono- ou

15 multicouches pour tout genre d'industrie.

A titre d'exemple de gaines, de fils, torons, câbles et haubans, on citera celles décrites dans les demandes de brevet EP 671.502 et EP 671.746 où le polymère rétractable est constitué d'une composition selon l'invention.

Ces compositions présentant des propriétés de résistance à la déformation sous contrainte et notamment une diminution, voire dans certains cas la suppression, de la chute de module au-delà du seuil de plasticité ce qui leur permet d'être utilisées pour la réalisation d'articles et de matériaux nécessitant lors de leur mise en place une déformation sous contrainte, c'est typiquement le cas pour la rénovation de conduits de réseaux de distribution de gaz naturel où l'on procède au chemisage de tubes en

20 matière plastique qui peuvent ainsi être insérés dans des conduits existants en général métalliques.

Les compositions comprenant au moins 50 % en poids de résine(s) vinyliques(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s), et de préférence de 60 à 95 %, présentent une résistance aux chocs et une température Vicat améliorées par rapport aux résines PVC seules ou mélangées à des additifs chocs classiques. Pour ces

30 compositions, on met préférentiellement en œuvre les copolymères triblocs de \overline{M}_n supérieure ou égale à 20.000 g.mol⁻¹ et de préférence comprise entre 50.000 et 200.000 qui comprennent :

* de 30 à 93 et avantageusement de 40 à 84 parties en poids de séquences A

* de 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B

* de 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C.

Ces compositions peuvent par exemple être utilisées pour la réalisation de profilés de fenêtres, de tubes, coffrets et boîtiers électriques, films, plaques, bouteilles mono- et multicouches.

Les compositions selon l'invention à base de résine PA peuvent avantageusement être utilisées pour la réalisation d'articles pour l'industrie automobile, du bâtiment, des sports et des loisirs (canalisations, tubes, pare-chocs, pièces de carrosserie, pièces techniques, plaques moulées, thermoformées, poudres pour le revêtement de substrats, etc.).

Exemple 1

Un tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) dont la \overline{M}_n des séquences PMMA est 50.000 g.mol⁻¹, celle des séquences PB est 15.000 et celle des blocs PS est 35.000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987. La température de transition vitreuse des séquences PB, majoritairement de structure 1,4, est égale à -90°C. Les blocs PMMA, majoritairement syndiotactiques (>70%) ont une T_v de 130°C.

30 parties en poids de ce tribloc ABC sont ensuite malaxées pendant 4 min à 215 °C dans un mélangeur Brabender avec 70 parties en poids de PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR®710 d'indice de fluidité à chaud (MFI) 20 cm³/10 min mesuré selon la norme ISO 1133 à 23°C sous une charge de 5 kg. Le mélange obtenu est calandré puis pressé à 200°C sous forme de plaques d'épaisseur 1 mm.

On évalue la résistance à la traction (allongement à la rupture), la rigidité, l'aspect et les propriétés d'allongement à la rupture dans les conditions indiquées ci-dessous :

◆ Résistance à la traction (allongement à la rupture)

On mesure l'allongement à la rupture (ϵ_r) de la composition ainsi que celui du KYNAR® 710 seul et du tribloc seul selon la norme ISO R 527. A température ambiante, l'allongement à la rupture ϵ_r de la composition est égal à 400-450 % alors que l'allongement à la rupture ϵ_r du KYNAR® 710 seul mesuré dans les mêmes conditions opératoires est égal à 130 % et celui du tribloc seul égal à 6 %. On n'observe pas de blanchiment au passage du seuil de plasticité de la composition qui ne s'endommage pas : aucune cavité n'est formée, la zone déformée est transparente.

◆ Rigidité/Tenue thermique

Le module élastique du mélange (1.500 MPa) est supérieur à celui du KYNAR® 710 (1.200 MPa) de la température ambiante jusqu'à 60 °C ; par contre, au-delà de 60 °C le PVDF seul de module élastique 200 MPa est plus rigide que le mélange selon l'invention dont le module élastique est de 150 MPa.

◆ Aspect visuel

Les plaques de mélange PVDF+tribloc sont transparentes alors que des plaques en KYNAR® 710 de même épaisseur sont turbides.

♦ Examen de la morphologie de la composition

Sur un échantillon de la composition, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 30.000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 1 : les nodules de couleur sombre de taille inférieure à 0,02 μm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA. Les domaines B sombres entourent de façon plus ou moins continue des microdomaines plus clairs constitués des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 μm . On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de la matrice est très fine et très homogène.

♦ Résistance à la pliure

On évalue la résistance à la pliure de la composition obtenue en pliant manuellement une éprouvette de type ISO 1/2 de 2 mm d'épaisseur perpendiculairement à son épaisseur. On constate qu'au niveau de la pliure l'éprouvette ne blanchit pas, ce qui n'est pas le cas pour une éprouvette de mêmes dimensions en KYNAR 710.

♦ Tenue chimique

Le tribloc ABC est soluble à 23 °C dans le toluène alors que la composition préparée précédemment et placée pendant 40 jours à 23 °C dans le toluène ne présente qu'un gonflement léger (augmentation massique de 2 %)

Exemple 2

Le tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 est mélangé à un PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR®720 (MFI = 10 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ mesuré selon la norme ISO 1133 à 230 °C sous une charge de 5 kg), dans les rapports massiques suivants :

Essai 1 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (07/93)

Essai 2 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (15/85)

Essai 3 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (22/78)

Essai 4 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (30/70)

Les mélanges sont réalisés en extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, sont semi-cristallins et leur température de fusion est sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Mining à 230°C soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques, la tenue chimique de ces compositions :

♦ Rigidité

Le module élastique E est mesuré en flexion trois points, selon la norme ISO 178-93 à 23°C.

◆ Résistance aux grandes déformations

La mesure est réalisée sur une éprouvette ISO 1/2 (épaisseur 2 mm), avec une machine de traction Instron, à une vitesse de 25 mm/min, à une température de 23°C, selon la norme ISO R527. La déformation de l'éprouvette est suivie à l'aide d'un extensomètre laser. Chaque essai est réalisé sur au moins cinq éprouvettes différentes. On mesure pour chacune d'entre elles :

Allongement au seuil de plasticité : ϵ_y

Contrainte au seuil de plasticité : σ_y

Allongement à la rupture : ϵ_r

Contrainte à la rupture : σ_r

◆ Résistance aux chocs

La mesure est réalisée sur une machine de choc Charpy instrumenté, MGV ZWICK REL 1852, à 23°C, distance entre appuis 60 mm, à différentes vitesses d'impacteurs : 1 et 2 m.s⁻¹. La mesure est effectuée sur des barreaux de 4,4x9,7x80 mm, non entaillés. la grandeur mesurée est l'énergie dissipée par l'échantillon lors de sa rupture, exprimée en joule. Lorsque le choc n'induit pas la rupture du barreau, le matériau est dit non cassant (NC).

A titre comparatif, on pratique les mêmes tests sur des échantillons de KYNAR® 720 (Témoin1). L'ensemble des résultats est réuni dans le tableau 1.

Tableau 1

N° essai	E (Mpa)	ϵ_y (%)	σ_y (MPa)	ϵ_r (%)	σ_r (MPa)	EChoc(1 m/s)	EChoc(2m /s)
Témoin1	1.580	8,5±0,5	48±1	110±10	37±2	8.2±0.5	6,5±0,5
Essai 1	1.460	10±0,5	41±1	280±10	41±2	3.6±0.5	x
Essai 2	1.460	11,5 0,5	37±1	260±10	49±2	3.7±0.5	x
Essai 3	1.400	11±0,5	35,51±	235±10	47±2	NC	10,6±0,5
Essai 4	1.400	12±0,5	31±1	210±10	45±2	NC	NC

NC : l'échantillon ne casse pas

On apprécie l'influence de la température sur l'allongement à la rupture ϵ_r de la composition de l'essai N° 4 et sur le PVDF seul. Les résultats sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2.

N° essai	ϵ_r à 20 °C(%)	ϵ_r à 0 °C (%)	ϵ_r à -10 °C(%)
Témoin1	100±10	22±4	21±5
Essai 4	200±10	147±5	68±15

On apprécie l'influence du vieillissement sur les compositions en pratiquant sur des échantillons un recuit à 120 °C pendant 15 h. On mesure l'allongement à la rupture à 23 °C avant et après le recuit. Les résultats sont réunis dans le tableau 3.

5

Tableau 3

N° essai	ϵ_r avant recuit (%)	ϵ_r après recuit (%)
Témoin1	110±10	65±10
Essai 1	280±10	85±10
Essai 2	260±10	110±10
Essai 3	235±10	250±10
Essai 4	210±10	230±10

On mesure le volume spécifique (V_{spec}) des compositions 1 à 4 ainsi que du témoin à 230 °C d'une part et à 30 °C d'autre part et calcule le retrait volumique (volume spécifique à 230 °C/volume spécifique à 30 °C*100). Les résultats sont réunis dans le tableau 4.

10

Tableau 4

N° essai	V_{spec} à 230 °C (cm ³ /g)	V_{spec} à 30 °C (cm ³ /g)	Retrait (%)
Témoin1	0,6764	0,5624	16,8
Essai 1	0,6963	0,5858	16,3
Essai 2	0,7085	0,597	15,7
Essai 3	0,7463	0,6394	14,3
Essai 4	0,7637	0,6576	13,9

♦ Stabilité de la composition (non-exsudation du tribloc)

A l'aide d'une balance thermogravimétrique Perkin Elmer, TGA7, on détermine la variation massique de morceaux de masse 20 mg prélevés sur les éprouvettes des essais 1 à 4 après 1 h à 200 °C sous air ; la variation est inférieure à 1 %.

15

A titre comparatif, on mesure la variation massique d'un morceau d'éprouvette de même masse constituée de 90 parties en poids de KYNAR 720 et de 10 parties en poids de BBSA (plastifiant); sa variation est égale à 10 %.

♦ Examen de la morphologie de la composition

20

L'examen au microscope à transmission (MET) à un grossissement de 30.000 d'une coupe de la composition de l'essai 1 (qui a subi un traitement identique à celui décrit à l'exemple 1) qui ne contient que 7 parties en poids de tribloc) montre également une dispersion fine et régulière de nodules de PB de taille inférieure à 0,02 µm au sein de la matrice PVDF+ blocs PMMA. Les domaines B sombres entourent de façon plus ou moins continue des microdomaines plus clairs constitués

25

des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 μm . On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de la matrice est très fine et très homogène. La photographie correspondante est présentée à la Figure 2.

Exemple 3

5 Dans une extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, on mélange 25 parties en poids de tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 et 25 parties en poids de KYNAR®720 et 5 parties en poids d'un dibloc BC ; ce dibloc (30/70) est un sous-produit de la polymérisation anionique du tribloc ABC et est constitué d'un bloc PB de \overline{Mn} 15.000 g.mol⁻¹ et d'un bloc PS de \overline{Mn} 35.000. Le mélange obtenu est semi-cristallin et sa
10 température de fusion sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Mining à 230°C soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques, la tenue chimique. Les résultats obtenus sont sensiblement identiques à ceux de la composition de l'essai N° 4 de l'exemple 2.

15 Sur un échantillon de la composition, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 50.000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 3 : les nodules
20 de couleur sombre de taille inférieure à 0,02 μm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA : on constate une dispersion tout aussi fine et homogène des nodules au sein de la matrice que pour les compositions selon l'invention ne contenant pas de dibloc BC.

25 Exemple 4

On prépare un tribloc ABC PMMA-PB-PS (58/11/31) dont la \overline{Mn} des séquences PMMA est 58.000 g.mol⁻¹, celle des séquences PB est 11.000 et celle des blocs PS est 31.000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

30 On mélange ce tribloc avec du KYNAR® 720 et un tribloc CBC PS-PB-PS (15/70/15) de \overline{Mn} 100.000 g.mol⁻¹ dans les conditions opératoires de l'exemple 2.

On mesure la résistance au choc Charpy avec entaille des compositions obtenues à 23, 0 et -10 °C avec une vitesse d'impact de 1 m.s⁻¹ comme indiqué à l'exemple 2.

35 Les proportions massiques des constituants (PVDF, ABC et CBC) de chacune des compositions testées et les résultats de tests de résistance au choc à 23, à 0 et à -10 °C sont réunis dans le tableau 5.

Tableau 5

N° essai	mPVDF	mABC	mCBC	mCBCx100	mBx100	Résistance au choc		
				m(PVDF + ABC)	m(ABC + CBC)			
						23°C	0°C	-10°C
Témoin2	100	0	0	0	0	Casse	Casse	Casse
Essai 5	75	25	0	0	2,75	Non casse	Casse	Casse
Essai 6	75	18,75	6,25	6,7	6,2	Non casse	Non casse	Non casse
Témoin3	75	13,25	11,75	15	9	Non casse	Non casse	Casse
Essai 7	85	7	8	8,7	6,2	Non casse	Casse	Casse

Exemple 4

- 5 25 parties en poids du tribloc de l'exemple 2 sont mélangées à 75 parties en poids de PVC semi-cristallin vendu sous la dénomination commerciale GB 1150 dans une extrudeuse bi-vis Haake à 190 °C. A l'aide d'une filière plate placée en sortie d'extrudeuse, on extrude des bandes d'épaisseur 4 mm et de largeur 35 mm dans lesquelles on découpe des éprouvettes pour évaluer la température de ramollissement sous contrainte (température Vicat) selon la norme ISO 306-94 sur 5
- 10 échantillons et calcule l'écart-type correspondant ainsi que la résistance au choc selon la norme ISO 179-93.

- A titre comparatif, on mesure la température Vicat et la résistance au choc de la résine PVC seule (Témoin 4) dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats
- 15 sont réunis dans le tableau 6.

Tableau 6

N ° Essai	T _{Vicat} sous 50 N (°C)	Ecart-type (°C)	R choc à 23 °C (kJ/m²)
Témoin 4	79,9	0,4	4
Essai 8	86,1	0,5	5

REVENDEICATIONS

1. Compositions comprenant une ou plusieurs résines thermoplastiques semi-cristallines compatibles et au moins un copolymère à blocs ABC tel que

• les blocs ou séquences A sont compatibles avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines,

• les blocs ou séquences B ont une température de transition vitreuse $T_v < 0^\circ\text{C}$ et ne sont compatibles ni avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines, ni avec les séquences A,

• les blocs ou séquences C ne sont pas de type B.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- de 25 à 95 % en poids de résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) compatible(s),

- de 75 à 5 % en poids d'au moins un copolymère à blocs ABC

et en ce que les triblocs sont constitués de :

* 30 à 93 parties en poids de séquences A

* de 5 à 68 parties en poids de séquences B

* de 2 à 65 parties en poids de séquences C.

3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent jusqu'à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) + tribloc(s) ABC de copolymère(s) bloc(s) de structure AB et/ou AC et/ou BC et/ou CBC et/ou des homopolymères A et/ou C.

4. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent jusqu'à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) + tribloc(s) ABC de polymère(s) thermoplastique(s) D compatibles avec les séquences C.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 50 %, et de préférence de 65 à 95 %, de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et au moins un copolymère tribloc de \overline{M}_n supérieure ou égale à 20.000 g.mol⁻¹ et de préférence comprise entre 50.000 et 200.000 constitué de :

* 30 à 93 et avantageusement de 40 à 85 parties en poids de séquences A

* 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B

* 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C.

6. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 50 % en poids de résine(s) vinyliques(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s), et de préférence de 60 à 95 %, et

au moins un tribloc ABC de \overline{M}_n supérieure ou égale à 20.000 g.mol⁻¹ et de préférence comprise entre 50.000 et 200.000 constitué de :

* 30 à 93 et avantageusement de 40 à 84 parties en poids de séquences A

* 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B

5 * 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C.

10 7. Procédé de préparation des compositions des revendications 1 à 6 par mélange à l'état fondu de la ou des résines semi-cristallines, du ou des copolymères ABC et éventuellement de copolymère(s) bloc(s) de structure AB et/ou AC et/ou BC et/ou CBC et/ou d'homopolymère(s) A et/ou C et/ou de polymère(s) D en présence le cas échéant d'additifs et/ou de charges.

15 8. Utilisation des compositions des revendications 1 à 4 et de la revendication 5 pour la réalisation de d'objets composites ou non tels que tubes, tuyaux, fils, torons, gaines de câbles, haubans, films et feuilles, gaines d'étanchéité, manchons mono- ou multicouches, pour l'industrie pétrolière et/ou gazière, les industries du bâtiment et des travaux publics, le génie chimique.

9. Utilisation des compositions des revendications 1 à 4 et de la revendication 6 pour la réalisation de profilés de fenêtres, de tubes, coffrets et boîtiers électriques, films, plaques, bouteilles mono- et multicouches.

20 10. Utilisation des compositions des revendications 1 à 4 à base de résines PA pour la réalisation d'articles pour l'industrie automobile, du bâtiment, des sports et des loisirs telles que canalisations, tubes, pare-chocs, pièces de carrosserie, pièces techniques, plaques moulées, thermoformées, poudres pour le revêtement de substrats.

1/3



FIG.1

2/3



FIG.2

3/3



FIG.3

THIS PAGE BLANK (USPTO)